

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> 識別記号 F I  
C08J 9/18 CES C08J 9/18 CES  
// C08L 23:00

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平2-137910	(73) 特許権者	999999999 積水化成工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成2年(1990) 5月28日	(72) 発明者	森岡 郁雄 奈良県奈良市三条檜町28番1-B-206号
(65) 公開番号	特開平4-31449	(72) 発明者	佐々木 正朋 奈良県奈良市宝来1丁目4番A-414号
(43) 公開日	平成4年(1992) 2月3日	(74) 代理人	弁理士 野河 信太郎
審査請求日	平成5年(1993) 6月4日		
審判番号	平8-1759		
審判請求日	平成8年(1996) 2月15日		
		合議体	
		審判長	小野 新次郎
		審判官	小林 正巳
		審判官	今村 玲英子
		(56) 参考文献	特開 昭57-111330 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含水率の低下したスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に、密閉容器系で前記粒子100重量部に対し、グリセリンモノ、ジまたはトリスチアリン酸エステル、グリセリンモノ、ジまたはトリベヘン酸エステル、ソルビタンモノ、ジ、トリまたはテトラパルミテート、ソルビタンモノ、ジ、トリまたはテトラステアレート、ペンタエリスリトールモノ、ジ、トリまたはテトララウレート、ペンタエリスリトールモノ、ジ、トリまたはテトラステアレートの群から選択された脂肪酸エステルの少なくとも1種0.01~0.5重量部と、水0.1~4重量部との存在下に易揮発性発泡剤を含浸させることを特徴とする発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の製造方法。

【請求項2】 含水率の低下したスチレン改質ポリオレフ

2

イン系樹脂粒子に、密閉容器系の水性媒体中に懸濁させ、前記粒子100重量部に対し、グリセリンモノ、ジまたはトリスチアリン酸エステル、グリセリンモノ、ジまたはトリベヘン酸エステル、ソルビタンモノ、ジ、トリまたはテトラパルミテート、ソルビタンモノ、ジ、トリまたはテトラステアレート、ペンタエリスリトールモノ、ジ、トリまたはテトララウレート、ペンタエリスリトールモノ、ジ、トリまたはテトラステアレートの群から選択された脂肪酸エステルの少なくとも1種0.01~0.5重量部の存在下に易揮発性発泡剤を含浸させることを特徴とする発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(イ) 産業上の利用分野

この発明は、発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹

脂粒子の製造方法に関する。

(ロ) 従来の技術と発明が解決しようとする課題

ポリオレフィン系樹脂粒子にスチレン系単量体を重合させて得られるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子(以下改質樹脂粒子という)に発泡剤を含浸させ、発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を製造する方法には、

① V型、C型あるいはDC型などの回転混合機であって密閉耐圧の容器に、改質樹脂粒子を入れて流動させ、発泡剤を導入する方法、

② 攪拌機付密閉耐圧容器内で改質樹脂粒子を水性媒体に懸濁させ、発泡剤を導入する方法などがある。

このような方法で発泡剤が含浸された発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を水蒸気等の加熱媒体中で予備発泡し、その後、成形機の型窩内に充填して、再び水蒸気を注入して加熱処理することにより、各予備発泡粒子はそれぞれ融着一体化され、型窩通りの発泡成形体を得ることができる。

上記発泡性樹脂粒子を製造するにあたり、改質樹脂粒子を作成して直ぐに発泡剤の含浸を行なうことは稀である。通常は、紙袋やトランスバッグ等に保管しておき、必要に応じて保管してあった改質樹脂粒子を使用し、発泡剤の含浸を行うのである。しかしこのようにして得られた発泡性樹脂粒子を使用して予備発泡すると、しばしば表面及び内部の気泡が非常に微細な予備発泡粒子となり、これを成形しても粗悪な発泡成形体しか得られないという問題がある。

具体的には、予備発泡粒子の気泡が非常に微細、すなわち単位面積あたりの気泡数が多過ぎることによって、a) 予備発泡粒子の耐熱性が低下し、成形時の熱で収縮する為、発泡成形体の外観が著しく悪くなる。b) 融着性が悪い発泡成形体となり、機械的強度に劣るものとなる、などである。

そこで、本発明者らは、改質樹脂粒子の保管状態と予備発泡粒子の気泡数を調査したところ、保管中に改質樹脂粒子内部に含まれる微量の水分が逸散するにつれて得られる予備発泡粒子の気泡数は増大する事実を知り、先に改質樹脂粒子を水性媒体中に分散させ、密閉系で110～140℃の高温下で発泡剤を含浸させた発泡性樹脂粒子を提案した(特開平1-279935号公報参照)。

そして、更に本発明者らは、内部から水分が逸散してしまった改質樹脂粒子であっても適度な気泡数の予備発泡粒子が簡単に得られ、また外観に優れかつ融着性の良好な発泡成形体を得るべく種々検討を続けた。その結果、前記改質樹脂粒子に、ある種の有機化合物を共存させて、発泡剤を含浸すれば上記問題を解決できることを見出し本発明に到達した。

(ハ) 課題を解決するための手段

すなわち、本発明によれば、含水率の低下したスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に、密閉容器系で前記

粒子100重量部に対し、グリセリンモノ、ジまたはトリステアリン酸エステル、グリセリンモノ、ジまたはトリベヘン酸エステル、ソルビタンモノ、ジ、トリまたはテトラパルミテート、ソルビタンモノ、ジ、トリまたはテトラステアレート、ペンタエリスリトールモノ、ジ、トリまたはテトララウレート、ペンタエリスリトールモノ、ジ、トリまたはテトラステアレートの群から選択された脂肪酸エステルの少なくとも1種0.01～0.5重量部と、水0.1～4重量部との存在下に易揮発性発泡剤を含浸させることを特徴とする発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の製造方法が提供される。

更に、本発明によれば、含水率の低下したスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に、密閉容器系の水性媒体中に懸濁させ、前記粒子100重量部に対し、グリセリンモノ、ジまたはトリステアリン酸エステル、グリセリンモノ、ジまたはトリベヘン酸エステル、ソルビタンモノ、ジ、トリまたはテトラパルミテート、ソルビタンモノ、ジ、トリまたはテトラステアレート、ペンタエリスリトールモノ、ジ、トリまたはテトララウレート、ペンタエリスリトールモノ、ジ、トリまたはテトラステアレートの群から選択された脂肪酸エステルの少なくとも1種0.01～0.5重量部の存在下に易揮発性発泡剤を含浸させることを特徴とする発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の製造方法が提供される。

本発明に用いるスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子は、スチレン系モノマーを重合させることにより改質されたポリオレフィン系樹脂粒子であり、ことにポリオレフィン系樹脂粒子100重量部が分散保持された水性媒体中に、30～300重量部のスチレン系モノマーを加えて重合せしめたものが好ましい。また上記ポリオレフィン系樹脂粒子は、ポリエチレンまたは酢酸ビニル含量10%以下のエチレンービニルアセテート共重合樹脂粒子を用いることが好ましい。この発明に用いる上記ポリマー樹脂粒子は、例えば特公昭52-10150号公報に記載されたと同様の方法により調製することができる。

かかる樹脂粒子で、“含水率の低下”とは、製造後の保存、外気条件などによって製造時より含水率が実質的に低下していることを意味する。例えば、当初の含水率が0.7～0.5%が、0.5%以下特に0.4%以下に低下した場合が挙げられる(ここで含水率とは、カールフィッシャー法による値をいう)。

この発明の方法に用いる易揮発性発泡剤は、通常当該分野で公知のガス状、液体状のいずれのものも用いることができるが、プロパン、ブタン、ペンタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタンが好ましいものとして挙げられ、これらから選択された1種またはそれ以上を用いることができる。また上記発泡剤の添加量としては、前記樹脂粒子100重量部に対して6～15重量部の割合で用いられることが好ましい。

この発明の方法では、脂肪酸エステルが、前記樹脂粒子100重量部に対し、0.01~0.5重量部、好ましくは0.05~0.3重量部用いられる。脂肪酸エステルの使用は、この発明の方法の特徴事項を構成するものである。脂肪酸エステルは、スチレン樹脂粒子への発泡剤の含浸の際に添加すると、気泡を小さくする作用があるとされており、それがこの発明の樹脂粒子への発泡剤の含浸においては逆の作用を呈し、これは全く意外の知見といえる。

この発明に使用する脂肪酸エステルの中で、グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリンモノ（ジ又はトリ）ステアリン酸エステル、グリセリンモノ（ジ又はトリ）ベヘン酸エステルなどを挙げることができる。

また、ソルビタン脂肪酸エステルとしては、ソルビタンモノ（ジ又はトリ又はテトラ）パルミテート、ソルビタンモノ（ジ又はトリ又はテトラ）ステアレートなどが、さらに、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルとしては、ペンタエリスリトールモノ（ジ又はトリ又はテトラ）ステアレートなどを挙げることができる。

上記の脂肪酸エステルは、1種又は2種以上混合して用いることができる。

この発明の方法では、易揮発性発泡剤の含浸を行うため、密閉容器内で常法に従って行うことができる。

その一つは、水性媒体中で行う所謂湿式法が利用される。他の一つは、実質的に無水の条件下で行う所謂乾式法の利用がある。しかしながら、乾式法では所定の目的が達せられないことを見出している。この発明の場合には、少なくとも樹脂粒子100重量部に対し、微量の水、少なくとも0.1重量部を添加する必要がある。一方4重量部以上の水の添加は、作業性などの観点から好ましくない。このような微量の水の添加による効果に及ぼす作用機序は明らかでないが、事実として上記の薬剤との相乗作用によって発泡性樹脂粒子の改質に影響している。

この発明の反応温度は、湿式法、乾式法の何れの場合も、100℃以下例えば50~80℃で行うことができる。反応時間は、約3~6時間である。

この発明の方法によって得られる発泡性樹脂粒子の含水率は、原料の樹脂粒子と殆んど同じか若干の増加を認める程度であるが、予備発泡させた場合に、この発明の方法の処理をしない発泡性樹脂粒子との間に外観、融着性などで顕著な差異がもたらされる。

## (二) 実施例

以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明す

### 表

	水の使用量 (重量部)	グリセリンモノステアリン酸 エステルの使用量(重量部)	予備発泡粒子の1mm <sup>2</sup> 当りの気泡数(個)	成形品外観	融着 (%)
実施例1(1-1)	0.5	0.2	5~10	良好	90
(1-2)	0.5	0.05	20~40	良好	85
(1-3)	0.1	0.2	30~60	良好	80

るが、これにより本発明は何ら限定されるものではない。

## (スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の作成)

内容積100lのオートクレーブに純水100重量部ピロリン酸マグネシウム0.45重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.02重量部を加えて水性媒質とし、次にこれにポリエチレン樹脂粒子（住友化学社製、商品名エバテートD1042）40重量部を懸濁させ、回転数250rpmで攪拌した。

別に重合用触媒としてベンゾイルパーオキサイド0.3重量部および $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート0.01重量部、架橋剤としてジクミルパーオキサイド0.25重量部を60重量部のスチレン単量体に溶解させて単量体溶液とし、該溶液を前記水性媒質中に加えてポリエチレン樹脂粒子を吸収させながら85℃の温度に4時間維持して重合を行なった。

その後、143℃の温度に昇温して3時間維持した後、冷却してスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（以下改質樹脂粒子という）を取り出した。

20 次いで、得られた改質樹脂粒子を紙袋に保管して20日後、カールフィッシャー法によって内部水分率を測定したところ、0.06%に減少していた。

## 実施例1

内容積5lの耐圧V型ブレンダーに表1に示すように上記改質樹脂粒子100重量部、および水0.5又は0.1重量部、グリセリンモノステアリン酸エステル0.2又は0.05重量部、トルエン1.5重量部を投入し、回転しながら常温でブタン10重量部を圧入した。そして、70℃の温度に昇温して4時間維持した後、冷却して発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を取り出した。

次にこの発泡性樹脂粒子を水蒸気でカサ倍数30倍に予備発泡した。ここで得られた予備発泡粒子の1mm<sup>2</sup>当りの気泡数を測定した。

予備発泡粒子は7日間放置した後、400×300×100 (mm)の成形機内の型窩に入れ、0.7kg/cm<sup>2</sup>の圧力の水蒸気を60秒間注入して加熱した。そして10分間冷却した後、発泡成形体を取り出した。

得られた発泡成形体は、その外観を判定した後2つに割り、その破断面において、粒界からではなく粒子自体が破断されているものの割合を測定し融着(%)とした。その結果を表1に示す。

	水の使用量 (重量部)	グリセリンモノステアリン酸 エステルの使用量(重量部)	予備発泡粒子の1mm <sup>3</sup> 当りの気泡数(個)	成形品外観	融着 (%)
比較例1(1-1)	0.02	0.2	100~200	やや収縮	40
(1-2)	なし	0.2	150~300	収縮大きい	20
(1-3)	0.5	なし	150~300	収縮大きい	20

## 比較例 1

実施例 1 において、水の使用量を0.5又は0.1重量部投入する代りに0又は0.02重量部投入するかあるいはグリセリンモノステアリン酸エステルを0.2又は0.05重量部投入する代りに投入せずこの他は実施例 1 と同様の方法で発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を製造し、その評価を行った。その結果を表 1 に示す。

表

## 実施例 2

実施例 1 において、グリセリンモノステアリン酸エステルを投入する代りにソルビタンジステアリン酸エステルを投入し、この他は実施例 1 と同様の方法で発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を製造し、その評価を行った。その結果を表 2 に示す。

2

	水の使用量 (重量部)	ソルビタンジステアリン酸エ ステルの使用量(重量部)	予備発泡粒子の1mm <sup>3</sup> 当りの気泡数(個)	成形品外観	融着 (%)
実施例2(2-1)	0.5	0.2	10~20	良好	85
(2-2)	0.5	0.05	20~40	良好	85
(2-3)	0.1	0.2	30~60	良好	80

## 実施例 3

実施例 1 において、グリセリンモノステアリン酸エステルを投入する代りにペンタエリスリトールジステアリ

表

ン酸エステルを投入し、この他は実施例 1 と同様の方法で発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を製造し、その評価を行った。その結果を表 3 に示す。

3

	水の使用量 (重量部)	ペンタエリスリトールジステ アリン酸エステル使用量 (重量部)	予備発泡粒子の1mm <sup>3</sup> 当りの気泡数 (個)	成形品外観	融着 (%)
実施例3(3-1)	0.5	0.2	10~20	良好	85
(3-2)	0.5	0.05	20~40	良好	85
(3-3)	0.1	0.2	30~50	良好	80

## 実施例 4

攪拌機付5l密閉耐圧容器に上記改質樹脂粒子100重量部、および水100重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.02重量部、グリセリンモノステアリン酸エステル0.25重量部、トルエン1.5重量部を加えて密閉した。次いで攪拌しながら、ブタン10重量部を圧入した。圧入後70℃に昇温して4時間含浸した後、冷却して発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を取り出した。この発泡性樹脂粒子を水蒸気でかさ倍数30倍に予備発泡したところ、1mm<sup>3</sup>当たり5~10個の気泡数を有する予備発泡粒子が得られた。この予備発泡粒子を実施例 1 と同様にして成形したところ、得られた発泡成形体は収縮もなく外観の良好なものであり、融着は90%であった。

## 実施例 5

実施例 4 において、グリセリンモノステアリン酸エステルを加える代りにソルビタンテトラステアリン酸エ

テルを加え、この他は実施例 4 と同様の方法で発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を製造した。この発泡性樹脂粒子を水蒸気でかさ倍数30倍に予備発泡したところ、1mm<sup>3</sup>当たり10~20個の気泡数を有する予備発泡粒子が得られた。この予備発泡粒子を実施例 1 と同様にして成形したところ、得られた発泡成形体は収縮もなく外観の良好なものであり、融着は85%であった。

## 実施例 6

実施例 4 において、グリセリンモノステアリン酸エステルを加える代りにペンタエリスリトールジステアリン酸エステルを加え、この他は実施例 4 と同様の方法で発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子を製造した。この発泡性樹脂粒子を水蒸気でかさ倍数30倍に予備発泡したところ、1mm<sup>3</sup>当たり10~20個の気泡数を有する予備発泡粒子が得られた。この予備発泡粒子を実施例 1 と同様にして成形したところ、得られた発泡成形体は

収縮もなく外観の良好なものであり、融着は85%であった。

(ホ) 発明の効果

この発明によれば、単位面積当りの気泡数が多過ぎな

いように制御でき、外観がよく融着性に優れ機械的強度が優れた発泡成形体を作製することのできる発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の製造が可能である。